Ueber die

Diphenylenglycolsäure.

Ein Beitrag

zur

Kenntniss des Phenanthrenchinons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

an der

Universität München

vorgelegt

von

Paul Friedlaender

aus Königsberg.

MÜNCHEN,
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1878.

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Hrn. Prof. A. Baeyer in München während des Winters 1876/77 und im Sommer 1878 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für den mir bei dieser Arbeit, so wie bei meinen hiesigen Studien so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554608_0085

Das erhöhte Interesse, welches seit der technischen Verwendung des Steinkohlentheers das Studium der in demselben enthaltenen Verbindungen bot, hat in den letzten Jahrzehnten zu einer grossen Reihe von Arbeiten Veranlassung gegeben, welche, gleich fruchtbringend für den Ausbau der Chemie in technischer wie in wissenschaftlicher Richtung, wesentlich dazu beigetragen haben, unsere theoretischen Anschauungen auf dem Gebiet der aromatischen Verbindungen zu erweitern. Die wirksame Unterstützung, welche hierin bald der wissenschaftlichen Forschung von Seite der Theerfarbenindustrie, deren grossartige Entwickelung wesentlich wieder auf den Ergebnissen der ersteren basirt, zu Theil wurde, ermöglichte nicht nur die erfolgreiche Untersuchung einer ganzen Reihe bereits bekannter Verbindungen, deren näheres Studium jedoch durch die technischen Schwierigkeiten ihrer Darstellung bis dahin ausserordentlich erschwert war, sondern die Farbenfabrication lieferte auch in ihren mannigfaltigen Nebenproducten ein Material, welches bald eine wahre Fundgrube für die Gewinnung neuer interessanter Körper wurde.

Hier sind es namentlich die höher siedenden Antheile der zur Anthracengewinnung verwandten Koh-

lenwasserstoffe, deren Studium eine reiche Ausbeute an bisher unbekannten oder doch nur unvollständig untersuchten Verbindungen ergaben.

Es gehören hieher die Untersuchung von Graebe und Liebermann [1]) über das Pyren und Chrysen, von Barbier [2]) über das Fluoren, von Fittig [3]) über das Fluoranthen, vor allem aber die wichtigen Arbeiten von Graebe [4]), von Fittig und Ostermayer [5]), sowie von Hayduck [6]) über das Phenanthren.

Dieser dem Anthracen isomere Kohlenwasserstoff, welcher durch das Interesse, das sein reichliches Vorkommen im Steinkohlentheer, sowie die Mannigfaltigkeit seiner Reactionen erwecken musste, bereits von verschiedenen Seiten Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden ist, wurde fast gleichzeitig von den vier oben genannten Forschern als Bestandtheil der zur Darstellung von Anthracen dienenden hochsiedenden Kohlenwasserstoffen entdeckt.

Nachdem seine empirische Zusammensetzung durch die Analyse der charakteristischen Pikrinsäureverbindung, sowie seine Moleculargrösse durch die Bestimmung der Dampfdichte (Graebe loc. cit.) festgestellt waren, gelang es bald durch das Studium seiner Oxydations-Producte auch über seine Consti-

---

1) C. Graebe und C. Liebermann Ber. d. d. chem. Ges. III 152, 742.

2) Barbier ibid. VI 1263, VII 1548, 1648, VIII 829.

3) R. Fittig und F. Gebhard ibid. X 2141.

4) C. Graebe, Ann. d. Chem. 167 s. 131.

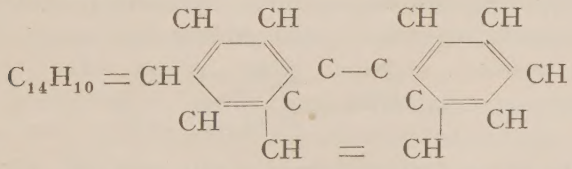
5) R. Fittig und Ostermayer ibid. 166 s. 361.

6) Hayduck ibid. 167 s. 177.

tution Aufklärung zu verbreiten. Während das Vorhandensein eines Diphenylrestes im Phenanthren durch die glatte Bildung von Diphenyl aus Phenanthrenchinon beim Erhitzen mit Natronkalk (Graebe) nachgewiesen wurde, gestattete die Entstehung einer Diphenyldicarbonsäure (Diphensäure) bei der Oxydation des Penanthren's (Fittig und Ostermayer) auch auf die Bindung der beiden letzten Kohlenstoffatome einen sicheren Schluss zu ziehen, wodurch dann für das Phenanthren folgende Structurformel wahrscheinlich gemacht wurde:

$$C_{14}H_{10} = \begin{matrix} C_6H_4 - CH \\ | \quad\quad || \\ C_6H_4 - CH \end{matrix}$$

Dieselbe fand ihre vollkommne Bestätigung durch die elegante Synthese des Phenanthren's aus Stilben und Dibenzyl beim Durchleiten durch glühende Röhren (Graebe). Durch die Untersuchungen von G. Schultz[1]) über die dem Benzidin entsprechende Diamidodiphensäure gelang es dann, auch die relative Stellung der beiden Aethylenkohlenstoffatome zur Verbindungsstelle des Diphenylrestes zu bestimmen, so dass dem Phenanthren jetzt folgende aufgelöste Formel zukommt.



Während in dieser Richtung die theoretischen Speculationen über die Constitution des Phenanthren's eine hinreichende Bestätigung durch das

1) G. Schultz, Ber. d. d. chem. Ges. XI. 215.

Experiment gefunden haben, kann das Gleiche für mehrere Derivate nicht in demselben Maasse gelten.

Hier beschäftigt uns zunächst die Frage nach der Constitution des Phenanthrenchinon's, dieses interessanten Oxydationsproductes des Phenanthren's, eine Frage, welche schon in den grundlegenden Arbeiten von Graebe einerseits, so wie von Fittig und Ostermayer andrerseits eingehend discutirt noch heute als eine offene betrachtet werden muss, obwol seitdem zahlreiche Reactionen mit dieser Verbindung ausgeführt werden konnten, die geeignet erscheinen, ein neues Licht auf ihre Constitution zu werfen.

Die empirische Formel des Phenanthrenchinon's $C_{14}H_8O_2$ lässt sich bekanntlich in die Structurformel $(C_6H_4)_2\,C_2O_2$ auflösen. Während jedoch über die Stellung der beiden Sauerstoffatome kein Zweifel mehr obwalten kann sind über die Bindung derselben verschiedene Annahmen zulässig, unter denen bis jetzt auf experimentellem Wege keine Entscheidung herbeigeführt werden konnte. Nach der Ansicht von Graebe wäre die Constitution des Phenanthrenchinon's in der Weise zu interpretiren, dass die beiden Sauerstoffatome unter einander mit je einer Valenz, ähnlich wie beim Benzochinon, verbunden sind, was sich durch folgende Formel ausdrücken lässt:

$$C_{14}H_8O_2 = \begin{matrix} C_6H_4-C\cdot O \\ | \quad\quad || \\ C_6H_4-C-O \end{matrix} >$$

Fittig und Ostermayer stellen dagegen für das Phenanthrenchinon folgende Structur-Formel auf:

$$C_{14}H_8O_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{matrix}$$

und betrachten daher dasselbe als das Doppelketon der Diphensäure.

Letztere Ansicht, welche jetzt vielleicht von der Mehrzahl der Chemiker adoptirt sein dürfte, giebt indessen zu mehreren Bedenken Veranlassung.

Zunächst muss ganz abgesehen von den chemischen Eigenschaften des Phenanthrenchinon's die charakteristische intensiv gelb- bis braunrothe Farbe desselben auffallen. So unvollständig in der That unsere Kenntnisse über den Zusammenhang von Molecularconstitution und Farbe der meisten organischen Verbindungen sind, so liegt es doch nahe, die geistreichen Speculationen von Graebe und Liebermann [1]) auch auf das Phenanthrenchinon anzuwenden und die Ursache seiner Färbung in einer chinonartigen Bindung seiner Sauerstoffatome zu suchen. Es spricht hierfür der Umstand, dass das Reductionsproduct des Phenanthrenchinon's, das Phenanthrenhydrochinon, ein farbloser Körper ist, so wie die Thatsache, dass sämmtliche wahren Ketone und Diketone, z. B. das dem Phenanthrenchinon analog zusammengesetzte Benzil, mit einer einzigen Ausnahme keine Körperfarbe besitzen. Dieser Ausnahmefall welcher in dem Diphenylenketon vorliegt, das gegenüber dem farblosen Diphenylketon eine charakteristische gelbe Farbe besitzt, giebt indessen vielleicht auch eine Erklärung für die Farbe des Phenanthrenchinon's, auch wenn wir dasselbe als Diketon betrachten. Die innigere Bindung der beiden Benzolreste, durch die gewissermaassen eine Verdichtung des Molecüls herbeigeführt wird, ist vielleicht in beiden Fällen die

1) C. Graebe und C. Liebermann. Ber. d. d. chem. Ges. I. 106.

Ursache der Farbenveränderung gegenüber den entsprechenden ungefärbten Diphenylverbindungen, dem Benzil und dem Diphenylketon. Dass indess auch die Ketongruppe hierbei von Einfluss ist, geht schon aus der Thatsache hervor, dass Fluoren, Fluorenalkohol, Carbazol etc. ebenso wie die wasserstoffreicheren entsprechenden Diphenylverbindungen ungefärbte Körper darstellen.

Auffallend muss ferner bei Annahme zweier Ketongruppen im Phenanthrenchinon die grosse Reactionsfähigkeit dieses Körpers erscheinen, welche ihre Ursache in einer bei aromatischen Ketonen nicht beobachteten leichten Ersetzbarkeit der Sauerstoffatome findet. Es genügt der Zusatz [1]) von wenig concentrirter Schwefelsäure zu einer Lösung von Phenanthrenchinon und Toluol in Eisessig, um schon in der Kälte ein Condensationsproduct des Phenanthrenchinon's mit dem Kohlenwasserstoff zu erhalten. Mit derselben Leichtigkeit gelingt, wie ich mich überzeugte, die Condensation bei Anwendung von Phenol, Resorcin, Anilin, Dimethylanilin etc. unter den gleichen Bedingungen. Die Versuche, welche hierbei zu gut charakterisirten Verbindungen führten, die vielleicht am besten geeignet sind, die Constitution des Phenanthrenchinon's aufzuklären, wurden indessen nicht weiter verfolgt, da nach einer vorläufigen Mittheilung die Herren Anschütz und Schultz [2]) dieselbe Reaction in Angriff genommen haben. Die aromatischen Ketone zeigen bekanntlich eine ähnliche Reaction nicht.

Mit derselben Leichtigkeit vollzieht sich die Ein-

1) Laubenheimer Ber. d. d. chem. Ges. VIII. 224.

2) R. Anschütz u. G. Schultz. Ber. d. d. chem. Ges. X. 23.

wirkung von Ammoniak auf Phenanthrenchinon; schon beim Kochen [1]) desselben mit alkoholischem Ammoniak wird ein Sauerstoffatom durch eine Imidgruppe ersetzt und es entsteht im Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_9NO$, während sich beim Erhitzen im geschmolzenen Rohr complicirtere stickstoffhaltige Substanzen bilden, von denen Graebe [2]) die Verbindungen $C_{14}H_4O_2N_2$ und $C_{28}H_{16}N_2$ isolirt hat.

Eine directe Einwirkung von Ammoniak auf aromatische Ketone ist bisher nicht beobachtet.

Bei der Reduction des Phenanthrenchinon's liesse sich nach der Fittig'schen Formel, analog der Reduction des Benzil's, eine Verbindung erwarten von der Zusammensetzung eines Diphenylenglycols:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4-CO \end{array} + H_4 = \begin{array}{l} C_6H_4C(OH)H \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5C(OH)H \end{array}$$

Statt dessen erhält man durch Einwirkung von schwefliger Säure und von Zinkstaub in verdünnter Natronlauge das um zwei Wasserstoff ärmere Hydrochinon [3]) von der Formel

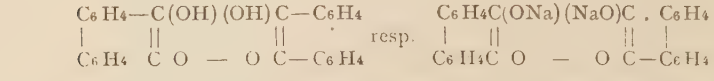
$$\begin{array}{l} C_6H_4\cdot C(OH) \\ | \quad\quad || \\ .C_6H_4.C(OH) \end{array}$$

1) R. Anschütz und G. Schultz. Ber. d. d. chem. Ges. X. 23.

2) C. Graebe ibid. VII 782.

3) Allerdings scheint die doppelte Bindung der beiden Aethylen Kohlenstoffatome in dem geschlossenen Molecül des Phenanthren's ähnlich wie in der Furfurolgruppe einen bei weitem stabileren Gleichgewichtszustand zu bedingen. Hierfür spricht die grosse Unbeständigkeit der Bromadditionsproducte (Hayduck l. c.) sowie der Umstand, dass beim Erhitzen des Phenanthrens mit IH kein Phenanthrenbihydrür, sondern nur Tetrahydrür gebildet wird (Graebe l. c.) in dem die Wasserstoffatome wahrscheinlich nach der Baeyer'schen Regel an die Benzolreste angelagert sind.

Diese Verbindung, welche in trockenem Zustande eine ziemliche Beständigkeit zeigt, wird in wässeriger oder alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydirt, indem hierbei das Endprodukt Phenanthrenchinon regenerirt wird. Als Zwischenproduct tritt dabei ein Körper auf, welchen Graebe als eine chinhydronartige Verbindung von der Formel:



betrachtet, eine Annahme, die sich durch die Ergebnisse der Einwirkung von Natriumamalgam auf Phenanthrenchinon in einer Lösung von Benzol vollkommen bestätigt. Die Bildung eines derartigen Phenanthrenchinhydron's lässt sich nur schwer bei der Annahme zweier Ketongruppen im Phenanthrenchinon erklären.

Ebensowenig wie bei der Einwirkung von schwefliger Säure, oder von Zink in Natronlauge, gelingt es bei Anwendung von Natriumamalgam einen secundären Alkohol aus Phenanthrenchinon erhalten. Die Reaction verläuft hierbei vielmehr nach den Angaben von Anschütz und Schultz, von deren Richtigkeit ich mich durch besondere Versuche überzeugte, in ganz unerwarteter und ausserordentlich überraschender Weise. Trägt man 5% Natriumamalgam in eine alkoholische Lösung von Phenanthrenchinon und unterstützt die Einwirkung durch gelindes Erwärmen, so wird dieselbe sehr rasch entfärbt. Aus der farblosen mit Wasser verdünnten und angesäuerten Lösung lässt sich dann durch Aether ein Körper extrahiren, der mit der Diphensäure in allen Ei-

genschaften übereinstimmt Diese interessante Säure, die sich vom Phenanthrenchinon durch Wasser- und Sauerstoffaufnahme ableitet:

$$\begin{matrix} C_6H_4\cdot C\ O \\ C_6H_4\cdot C\ O \end{matrix} + H_2O + O = \begin{matrix} C_6H_4\cdot CO_2H \\ C_6H_4\cdot CO_2H \end{matrix}$$

wurde bisher nur durch Einwirkung starker Oxydationsmittel, auf Phenanthrenchinon durch Kochen mit Chromsäure (Fittig und Ostermayer l. c) oder durch Behandeln mit übermangansaurem Kali [1]) erhalten.

Zu einem ganz anderen Resultat führte die Einwirkung von Natriumamalgam auf Phenanthrenchinon in einer Lösung von Benzol. Trägt man $5_0/^0$ Natriumamalgam in eine gesättigte Lösung von Phenanthrenchinon in Benzol ein, so bedeckt sich dasselbe sehr bald mit einem dunkelgrünen Ueberzug, während sich Flocken von derselben Farbe aus der braunrothen Lösung ausscheiden. Bei häufigem Schütteln ist die Einwirkung nach einigen Tagen vollendet. Die Farbe der Lösung ist verschwunden und das gesammte Phenanthrenchinon in die grüne Verbindung umgewandelt. Dieselbe wird in einem trockenen Luftstrom abfiltrirt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie stellt dann ein dunkelgrünes amorphes Pulver dar, welches an trockener Luft über Schwefelsäure ziemlich beständig ist, an gewöhnlicher Luft schon nach wenigen Minuten zu einer dunkelgrünen schmierigen Masse verharzt. Ihrem ganzen Verhalten nach ist die Substanz identisch mit dem von Graebe bei der Oxydation von Phenanthrenhydrochinon in alkalischer Lösung erhaltenen

1) R. Anschütz und T. R. Japp, Ber. d. d. chem. Ges. XI. 211.

grünen Körper. Salzsäure scheidet aus ihr eine dunkelbraune leicht verharzende Verbindung aus, welche durch Oxydation in Phenanthrenchinon übergeführt werden kann. Acetylchlorid wirkt heftig auf dieselbe ein; neben anderen nicht näher untersuchten Producten konnte hierbei die Bildung des von Graebe beschriebenen Phenanthrenhydrochinondiacetyläthers beobachtet werden. Aethyljodid ist unter normalen Druck ohne Einwirkung. Nach der Analyse kommt der Verbindung wahrscheinlich die Formel ($C_{14}H_8O_2Na_2$) zu (Na ber. 9,9 gef 8,9), wonach sich dieselbe also vom Phenanthrenchinon durch directe Addition von Natrium ableitet, ein Vorgang der schwer verständlich bei der Annahme der Fittig'schen Ketonformel, eine leichte Erklärung in der Graebe'schen Chinonformel findet.

Eine nähere Untersuchung dieser interessanten Verbindung unterblieb, da nach einer gütigen Privatmittheilung die HH. Anschütz und Schultz mit Versuchen in ähnlicher Richtung beschäftigt sind.

Während die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Phenanthrenchinon zur Bildung harzartiger Producte führt, aus denen sich jedoch nach den Angaben von Anschütz und Schultz [1]) noch bedeutende Mengen von Diphensäure extrahiren lassen, erhält man bei Anwendung von wässeriger Kalilauge in glatter Weise eine neue Verbindung, auf die ich im Folgenden näher eingehen will. Diese Reaction wurde von Hr. Dr. H. Caro entdeckt, der jedoch die hierbei entstehenden Substanz nicht eingehender untersuchte, sondern die weitere Verfolgung

1) R. Anschütz und G. Schultz. Ber. d. d. chem. Ges. X, 323.

derselben Hr. Prof. Baeyer überliess, der mir die nähere Untersuchung der Reaction anvertraute.

Ueber die Einwirkung von Kalilauge auf Phenanthrenchinon sind bereits von Graebe nähere Angaben gemacht worden. „Kocht man Phenanthrenchinon mit conc. Kalilauge vom spec. Gew. 1,3 so färbt sich dasselbe rasch schmutziggrün und geht zum Theil mit brauner Farbe in Lösung. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus derselben an der Luft die grüne Kaliumverbindung des Phenanthrenchinhydron's aus. Bei stärkerem Eindampfen wird die Schmelze zuletzt farblos während die Bildung von Diphenyl sich leicht durch den Geruch nachweisen lässt."

Diese Beobachtungen sind insofern unvollständig, als bei Anwendung von concentrirter Kalilauge allerdings ein grosser Theil des Phenanthrenchinon's unter vorhergehender Reduction nach der Gleichung:

$$C_{14}H_8O_2 + 4KOH = C_{12}H_{10} + H_2 + 2K_2CO_3$$

zersetzt wird, welche bei Anwendung von Natronkalk dem Vorgange vollständig entspricht. Wendet man indessen eine nur mässig concentrirte Lauge an und sorgt während des Kochens für Erneuerung des Wassers, so tritt keine Reduction des Phenanthrenchinons ein. Dasselbe löst sich vielmehr allmählig ohne vorhergehende Grünfärbung vollständig klar mit brauner Farbe, deren Intensität wesentlich von der Reinheit des angewandten Phenanthrenchinon's abhängt, und die bei Verarbeitung eines ganz reinen Products nur schwach bräunlich-gelb sein darf. Auf Zusatz einer Säure scheidet sich jetzt in schwach gelblich gefärbten Krystallen eine neue Verbindung aus,

welche mit dem Ausgangsproduct nicht mehr die mindeste Aehnlichkeit zeigt. Dieselbe löst sich leicht in heissem Wasser und krystyllisirt daraus beim Erkalten in weissen Blättchen oder Spiessen aus, die den Schmelzpunkt $161^0 - 162^0$ besitzen. Durch ihr Verhalten gegen Alkalien, von denen sie leicht und ohne Färbung aufgenommen wird, während sie durch Säuren unverändert wieder ausfällt, charakterisirt sich die neue Substanz als eine Säure, die ich ihrer chemischen Constitution zufolge, auf die ich weiter unten näher eingehen werde, mit dem Namen Diphenylenglycolsäure bezeichnen will.

Zur Darstellung derselben in grösseren Mengen wurde sodann folgendes Verfahren als das zweckmässigste gefunden.

Man erhitzt Phenanthrenchinon (ohne vorhergehende Reinigung) mit concentrirter [1]) Natronlauge vom spec. Gew. 1,15—1,20 in Abdampfschalen unter Erneuerung des Wassers, bis sich der grösste Theil zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit gelöst hat. Hierauf filtrirt man die mit Wasser verdünnte braune Lösung von etwa gebildeten harzartigen Producten, so wie von geringen Mengen von unverändertem Anthrachinon und Phenanthren, die sich stets in ungereinigtem Phenanthrenchinon befinden, ab und versetzt sie mit Salzsäure. Die Diphenylenglycol-

1) Die Reaction vollzieht sich in der That auch bei Anwendung einer verdünnteren Natronlauge wie die HH. R. Anschütz und T. R. Japp (Ber. d. d. chem. Ges. XI 211) zu ihrer Ueberraschung beobachtet haben; nur bedarf es dazu einer entsprechend längeren Zeit. Bei der oben angegebenen Concentration ist die Einwirkung bei Verarbeitung kleinerer Mengen (20—30 gr) Phenanthrenchinon in ca 30 Minuten vollendet.

säure fällt hierdurch sogleich in mehr oder weniger braun gefärbten Krystallen aus, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle von dem grössten Theil eines in Wasser und Alkalien löslichen braunen Harzes getrennt werden. Man erhält auf diese Weise die Diphenylenglycolsäure in gelblich weissen Blättchen.

Die vollständige Entfärbung derselben gelingt indessen auch bei mehrmaligem Umkrystallisiren unter Anwendung von Thierkohle nur schwierig. Rascher gelangt man zum Ziele auf folgendem Wege, der sich namentlich zur Reinigung kleinerer Mengen empfiehlt. Man versetzt die heiss gesättigte Lösung der Diphenylenglycolsäure in Wasser mit ein Paar Tropfen einer Lösung von unterschweligsaurem Natron und fügt Salzsäure hinzu; der milchig ausgeschiedene Schwefel reisst den grössten Theil der Verunreinigungen mit sich nieder und aus dem Filtrat krystallisirt die Säure farblos aus, die man dann zweckmässig zur Entfernung von etwas Schwefel noch einmal aus Wasser umkrystallisirt.

Auf diese Weise gereinigt bildet die Diphenylenglycolsäure weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 161°—162, die sich sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser lösen und daraus beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisiren. In den meisten Lösungsmitteln, wie Holzgeist, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig ist die Säure sehr leicht löslich; aus einer Lösung in Alkohol wird sie bei langsamem Verdunsten in compakten meist concentrisch gruppirten Nadeln erhalten. Eine Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen konnte nicht beobachtet werden. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Diphenylglycol-

säure gegen concentrirte Schwefelsäure, welches gestattet, sehr kleine Mengen derselben zu erkennen und von andern Säuren zu unterscheiden. Erhitzt man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sie sich dunkelblau und löst sich dann mit prachtvoll indigoblauer Farbe, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet.

Bei der Analyse eines aus Wasser umkrystallisirten und über Schwefelsäure getrockneten Präparats wurden Zahlen erhalten, welche auf die Formel $C_{14}H_{10}O_3 + {}^1/_2 H_2O$ schliessen lassen.

0,2965 gr. Subst. gaben 0,7783 CO_2 und 0,1210 H_2O

gef.	ber. f. $C_{14}H_{10}O_3 + {}^1/_2 H_2O$.
C · 71,59	C . 71.49
H · 4,59	H . 4,63

Beim Erwärmen werden die glänzenden Blättchen durch Verlust von Krystallwasser trübe, das schon bei längerem Erhitzen auf 70°—80° vollständig ausgetrieben wird.

0,1412 Subst. verloren 2 Stunden bei 80° getrocknet 0,0053 H_2O.

gef.	ber.
H_2O 3,75	3.59

Auf diese Weise getrocknet gab die Säure bei der Verbrennung Zahlen, welche der Formel $C_{14}H_{10}O_3$ entsprechen.

0,1010 Subst. gaben 0,2760 CO_2 und 0,040 H_2O.

gef.	ber. f. $C_{14}H_{10}O_3$
C. 74,54	C. 74.36
H 4,36	H 4,33

Salze der Diphenylenglycolsäure.

Die durch Analyse der freien Säure sich ergebende Formel der Diphenylenglycolsäure wurde durch die Zusammensetzung des gut krystallisirenden Kalksalzes bestätigt. Dasselbe wird erhalten durch Kochen der Säure mit $Ca(OH)_2$ und viel Wasser. Man filtrit und leitet, um den Ueberschuss von $Ca(OH)_2$ zu entfernen, Kohlensäure ein; aus dem Filtrat scheidet sich beim Eindampfen der Lösung das Kalksalz in kleinen Krystallen aus, die sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind. Nach der Analyse kommt demselben die Formel $(C_{14}H_9O_3)_2Ca + 2H_2O$ zu.

0,6334 Subst. verloren bei 120° getrocknet 0,0407 H_2O.

	gef.	ber.
	A_2O . 6,43.	6,28.

0,1500 des lufttrocknen Salzes gaben 0,0389 $CaSO_4$.

0,1221 Subst. gaben 0,2863 CO_2 und 0,0487 H_2O.

gef.	ber. f. $(C_{14}H_9O_3)_2Ca + 2H_2O$.
Ca 7,83	Ca. 7,60
C. 63.95	C. 63,88
H 4,43	H 4,18 .

Das Barytsalz der Diphenylenglycolsäure auf demselben Wege erhalten wie das Kalksalz, scheidet beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung in kleinen schwer löslichen Krystallen ab, welche folgende Zusammensetzung besitzen:

$$(C_{14}H_9O_3)_2Ba + 4H_2O.$$

0,8392 gr. Subst. verloren auf 140° erhitzt 0,0921 H_2O.

gef.	ber.
H_2O. 10,97.	H_2O 10,93.

Die Alkalisalze der Diphenylenglycolsäure sind in Wasser äusserst leicht löslich. Die neutrale Lösung des Natriumsalzes trocknet im Vaccuum über Schwefelsäure zu einer strahlig krystallinischen Masse ein, die sich schon bei 100° unter Kohlensäureabspaltung zersetzt (siehe weiter unten).

In einer neutralen Lösung des Natriumsalzes erzeugen die meisten Salze der Schwermetalle unlösliche Niederschläge. Das Silbersalz von der Formel $C_{14}H_9O_3$ Ag. fällt beim Vermischen von Diphenylenglycolsaurem Natrium mit Ag. NO_3 als weisser Niederschlag aus, der sich schnell am Licht und in der Wärme schwärzt.

0,1205 gr. Subst. hinterliessen beim Glühen 0,0391 Ag.

gef.	ber. f. $C_{14}H_9O_3$ Ag.
Ag. 33,50%	33,43%.

Diphenylenglycolsäureaethylaether.

Zur Darstellung des Aether's der Diphenylenglycolsäure wird dieselbe in Alkohol gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbade trockene Salzsäure eingeleitet. Nach beendeter Reaction wird der gebildete Aethylaether mit Wasser ausgefällt, mit Aether aufgenommen und der aetherische Auszug durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung von etwas unveränderter Diphenylenglycolsäure gefreit Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt der Diphenylenglycolsäureäther als ölige Masse zurück, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man denselben in kleinen harten Prismen vom Schmelz-

punkt 92°, die dem monoklinen System angehören. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten: 0,2537 gr. Subst. gaben 0,7037 CO_2 und 0,1309 H_2O

gef.	ber. f. $C_{14}H_9O_3 - C_2H_5$
C. 75.64%	C. 75,59%
H. 5,73%	H. 5,51%

Verhalten der Diphenylenglycolsäure gegen Oxydationsmittel.

Versetzt man eine Lösung von Diphenylenglycolsäure mit einer verdünnten Chromsäurelösung, so tritt schon bei gelindem Erwärmen eine Farbenveränderung ein; es entweicht Kohlensäure und aus der grünen Lösung wird durch Zusatz von Wasser ein gelber Körper gefällt, der nicht mehr in Alkalien löslich ist. Nach einmaligem Umkrystallisiren stellt derselbe gelbe Blättchen oder Nadeln dar die bei 83° schmelzen. Die Analyse der auf diese Weise gereinigten Substanz führte zur Formel $C_{13}H_8O$

0,1670 gr. Subst. gaben 0.5294 CO_2 an 0,0665 H_2O.

gef.	ber. f. $C_{13}H_8O_3$
C. 86 45%	C. 86,67%
H 4,42%	H 4,44%

Im Schmelzpunkt sowie in der Zusammensetzung stimmte die Verbindung mit dem von Fittig aus Diphensäure dargestellten Diphenylenketon überein. Die Identität beider Substanzen wurde durch eine Bestimmung ihrer Krystallographischen Constanten, die ich im Laboratorium des Hrn. Prof. Groth auszuführen Gelegenheit hatte, welche mit denen eines aus Diphensäure gewonnenen Präparates vollständig übereinstimmten, über jeden Zweifel er-

hoben. Die Bildung von Diphenylenketon aus Diphenylenglycolsäure verläuft quantitativ nach der Gleichung

$$C_{14}H_{10}O_3 + O = H_2O + CO_2 + C_{13}H_8O.$$

Diese ausserordentlich schnelle und glatte Oxydation der Diphenylenglycolsäure zu Diphenylenketon eignet sich in vorzüglicher Weise zur Darstellung des letzteren Körpers, den man zweckmässig als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Diphenylenmethanderivaten verwendet und empfiehlt sich dem Fittig'schen Verfahren gegenüber durch grössere Ausbeute und Einfachheit der Operation.

Es genügt Diphenylenglycolsäure in Wasser zu suspendiren und mit verdünnter Chromsäuremischung zu erwärmen, um die Reaction in wenigen Augenblicken zu vollenden. Das erhaltene Diphenylenketon ist nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein.

Einwirkung von Natronlauge auf Diphenylenglycolsäure.

Ich habe bereits erwähnt, dass sich das Natronsalz der Diphenylenglycolsäure beim Erhitzen auf 100° zersetzt; es entsteht hierbei neben Natriumcarbonat ein Körper, der bei weiterem vorsichtigen Erhitzen in langen feinen verfilzten Nadeln sublimirt. Dieselbe Substanz erhält man beim Erhitzen von Diphenylenglycolsäure mit Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr auf 150°. Nach Beendigung der Reaction erstarrt der ganze Röhreninhalt beim Erkalten zu einem Gewirr von sehr charakteristischen haarfeinen verfilzten Nadeln. Der auf diesem Wege er-

haltene Körper ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, aus dem er in der eben erwähnten Form auskrystallisirt. Alkohol, Aether so wie Benzol lösen ihn in reichlichen Mengen. Aus letzterem Lösungmittel erhält man beim Verdunsten schön ausgebildete sechsseitige Tafeln, die dem hexagonalen System angehören, und sich durch eine ausserordentlich starke Doppelbrechung auszeichnen.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 151—152°.

Eine Analyse der mehrfach aus Benzol umkrystallisirten Substanz gab Zahlen, aus denen sich die Formel $C_{13}H_{10}O$ berechnet.

0,2293. gr. Subst. gaben 0,7227 CO_2
und 0,449 H_2O.

	gef.	ber. f. $C_{13}H_{10}O$.
C.	85.96 %	C. 85,71 %
H.	5,57 %	H. 5 49 %

Der Körper ist identisch mit dem von Barbier [1]) durch Reduction von Diphenylenketon erhaltenen Fluorenalkohol, dessen Schmelzpunkt derselbe zu 153° angiebt. Ein aus Diphenylenketon zum Vergleich dargestelltes Präparat stimmte in allen Eigenschaften, so namentlich in der Krystallform, mit dem aus Diphenylenglycolsäure dargestellten überein. Die Acetylverbindungen beider Präparate schmolzen gleichzeitig bei 74°. (Barbier 75°).

Die Bildung des Fluorenalkohol aus Diphenylenglycolsäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken.

$$C_{14}H_{10}O_3 = CO_2 + C_{13}H_{10}O.$$

1) Barbier Ber. d. d. chem. Ges. VIII. 829.

Die Kohlensäureabspaltung unter Bildung von Fluorenalkohol erfolgt bereits beim Erhitzen von Diphenylenglycolsäure mit Wasser auf 150°, indessen beeinträchtigt die Entstehung grösserer Mengen harziger Producte wesentlich die Ausbeute.

Zur Darstellung von Fluorenalkohol benutzt man übrigens zweckmässiger das Diphenylenketon als Ausgangsmaterial. Die Reduction vollzieht sich bei Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Diphenylenketon in wenigen Minuten, und die Reaction verläuft quantitativ. Einmaliges Umkrystallisiren genügt zur vollständigen Reinigung des erhaltenen Fluorenalkohol's. Die Bildung eines intermediären Product's von der Zusammensetzung $C_{26}H_{18}O_2$ analog dem Entstehen des Benzpinakon's [1]) aus Benzophenon, konnte hierbei nicht beobachtet werden.

Constitution der Diphenylenglycolsäure.

Die beiden glatten Reactionen, die Enstehung von Diphenylenketon unter Kohlensäurespaltung bei der Oxydation, und die Bildung von Fluorenalkohol beim Erhitzen mit Natronlauge, gestatten einen sicheren Schluss auf die Structur der Diphenylenglycolsäure zu ziehen.

Vergleicht man die Zusammensetzung derselben $C_{14}H_{10}O_3$ mit der des Phenanthrenchinon's $C_{14}H_8O_2$ so ergiebt sich, dass sie durch Aufnahme von einem Molecül Wasser aus dem letzteren entstanden ist. Die am nächsten liegende Annahme über ihre

1) Linnemann Ann. d. Chem. Suppl. IV. s. 174. 133. 5. 1.

Constitution wäre daher die, dass die Chinongruppe C_2O_2 des Phenanthrenchinon's sich durch Aufnahme von H_2O in eine Säure- und eine Aldehydgruppe verwandelte unter Bildung einer Aldehydosäure der Diphensäure

$$\begin{array}{l} C_6H_4—COH \\ | \\ C_6H_4—COOH \end{array}$$

Eine solche Säure müsste aber bei der Oxydation Diphensäure geben, was nicht der Fall ist.

Die glatte Bildung von Diphenylenketon beweist vielmehr, dass in der Diphenylenglycolsäure bereits ein Diphenylenmethanrest vorhanden ist. Die Entstehung von Fluorenalkohol unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung lässt dann nur noch die Wahl zwischen den beiden Formeln:

I. II.

$$C_6H_4 < C(OH).H \qquad C_6H_4 > C(OH)COOH.$$
$$C_6H_3 < COOH \qquad C_6H_4$$

Bei einer Verbindung von der Formel I müsste jedoch bei der Oxydation eine Diphenylenketoncarbonsäure entstehen, welche mit der von Fittig [1]) aus Fluoranthen dargestellten identisch oder isomer sein würde. Die ausserordentlich leichte Kohlensäureabspaltung, welche bei einer Säure von der Zusammensetzung der ersten Formel sehr unwahrscheinlich erscheint, nöthigt vielmehr für die Diphenylglycolsäure die zweite Formel anzunehmen, mit welcher Auffassung auch ihr ganzes Verhalten in vollkommener Uebereinstimmung steht. Hiernach entsteht die Diphenylenglycolsäure aus dem Phenanthrenchinon

1) R. Fittig und F. Gebhard Ber. d. d. chem. Ges. X 2141.

unter Wasseraufnahme und in Folge einer gleichzeitigen intramolecularen Umlagerung der Aethylen-Kohlenstoffatome.

Dieser interessante und überraschende Vorgang findet indessen sein vollständiges Analogon in der Bildung der Benzilsäure aus Benzil, so wie in der gleichfalls von einer molecularen Umlagerung begleiteten Umwandlung der Pinakone in die Pinakoline.

Nach den bekannten Untersuchungen von Buttlerow [1]) über die Pinakoline der Fettreihe darf es als feststehend betrachtet werden, dass bei den Pinakonen mit vier Kohlenwasserstoffresten der Austritt von Wasser niemals in einfacher Weise zu einem aetherartigen Anhydrid, sondern in Folge intramolecularer Umlagerung zu einem wahren Keton führt. Aus dem gewöhnlichen Pinakon z. B.

$$\begin{matrix} C\ H_3 \\ C\ H_3 \end{matrix} > C(OH) - C(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

erhält man durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure nicht

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C - C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{sondern:} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C - CO - CH_3$$

Nach einem vollständig analogen Process ersteht in der aromatischen Reihe nach den Untersuchungen von W. Thörner [2]) das β-Pinakolin aus dem Paratolylphenylketon und dem Benzpinakon Linnemanns, während Zincke die Entstehung der isomeren Verbindung $C_{14}H_{12}O$ bei der Einwirkung von

1) Buttlerow Ann. d. Chem. 173 s. 358, 174. s. 125.

2) W. Thörner Ber. d. d. chem. Ges. IX 482, 1739, XI 65.

verdünnter Schwefelsäure auf Hydrobenzoin auf dieselbe Ursache zurückführt. In all diesen Fällen erfolgt jedoch die moleculare Umlagerung unter Wasserabspaltung aus der Gruppe $\begin{matrix} = C\,OH \\ | \\ = C(OH) \end{matrix}$, während die Diphenylenglycolsäure aus dem Phenanthrenchinon durch Wasseraufnahme entsteht. Der Vorgang wird indessen leicht verständlich wenn wir als intermediäres Product einen Körper von der Zusammensetzung

$$\begin{matrix} C_6H_4 - C(OH)_2 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_4 - C(OH)_2 \end{matrix} = C_{14}H_8O_2 + 2\,H_2O.$$ annehmen,

eine Hypothese, welche bei Annahme der Graebeschen Chinonformel durchaus nichts unwahrscheinliches enthält Dieses intermediäre Dioxydiphenylenpinakon spaltet dann sofort Wasser ab und verwandelt sich unter gleichzeitiger molecularer Umlagerung in das entsprechende Pinakolin d. h. in Diphenylenglycolsäure. Die folgenden Formeln veranschaulichen den hierbei stattfindenden Vorgang.

Pinakon.

$$\begin{matrix} CH_3 & C(OH) - CH_3 \\ & | \\ CH_3 - & C(OH) - CH_3 \end{matrix}$$

Pinakolin

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C.CH_3.CO.CH_3$$

intermediäres Product

$$\begin{matrix} C_6H_4 & . & C(OH) & \cdot & OH \\ & & | \\ C_6H_4 & & O(OH) & \cdot & OH \end{matrix}$$

Diphenylenglycolsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > COH\,.\,CO\,.\,OH.$$

Die Bildung von Benzilsäure aus Benzil wäre dann auf analoge Weise zu erklären.

Trockene Destillation der Diphenylenglycolsäure.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Carboxylgruppe der Diphenylenglycolsäure beim Erhitzen mit Natronlauge abgespalten wird, berechtigte zu der Erwartung, dass sich der hierbei entstehende Fluorenalkohol auch bei einfachem Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt bilden werde. In der That geht jedoch die Reaction hierbei weiter ; es spaltet sich neben Kohlensäure noch Wasser ab, und man erhält den von Barbier beschriebenen Fluorenäther

$$2 . \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\! C(OH)\,CO_2H = \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\! CH{-}O \quad HC <\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} + 2CO_2 + H_2O.$$

Erhitzt man Diphenylenglycolsäure in einer Retorte über ihrem Schmelzpunkt, so beginnt schon bei 180° unter Aufschäumen der Masse eine lebhafte Entwickelung von Kohlensäure und Wasser. Nach beendeter Gasentwicklung bestand der Rückstand zum grössten Theil aus dem unkrystallisirbaren harzartigen Fluorenaether. Bei weiterem Erhitzen destillirt schon bei 250° ein röthlich gefärbtes Oel, das in der Vorlage schnell krystallinisch erstarrt. Das Thermometer steigt allmählig über 300° und in der Retorte bleibt eine beträchtliche Menge einer dichten Kohle zurück. Das röthlich gefärbte Destillat wurde in Alkohol gelöst und unter allmähligem Zusatz von Wasser der partiellen Krystallisation unterworfen. Es schied sich hierbei zuerst in weissen Blättchen eine Substanz aus, die an ihrem Schmelzpunkt (113°) und einer charakteristischen Pikrinsäureverbindung leicht als Fluoren erkannt wurde. Die weiteren Krystallisationen lieferten gelbe compakte Nadeln vom Schmelzpunkt 83°, Diphenylenketon. Beide Körper traten annähernd in gleichen Mengen auf.

Die Diphenylenglycolsäure zersetzt sich daher bei der trockenen Destillation im Wesentlichen nach der Gleichung:

$$2.(C_6H_4)_2C(OH)CO_2H = (C_6H_4)_2CO + (C_6H_4)_2CH_2 + H_2O + 2CO_2.$$

Glatter und nahezu quantitativ verläuft dieser Process bei der trockenen Destillation des Kalksalzes der Diphenylenglycolsäure, oder beim Erhitzen derselben mit Natronkalk. Zugleich eignet sich dieser Vorgang ausserordentlich zu einer bequemen und leichten Darstellung von Fluoren. Bekanntlich bildet sich dieser Kohlenwasserstoff leicht beim Erhitzen von Diphenylenketon mit Zinkstaub. Man hat daher nur nöthig, Diphenylenglycolsäure mit etwa der 5fachen Menge Natronkalk und etwas Zinkstaub zu mischen, und aus einer Verbrennungsröhre über eine Schicht von reinem Zinkstaub zu destilliren. Das so gewonnene Fluoren ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollkommen rein.

Diphenylenessigsäure (Fluorencarbonsäure).

Die glatte Reduction, durch welche aus Fluorenalkohol bei Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure Diphenylenmethan entsteht, liess erwarten, dass auch Diphenylenglycolsäure durch dasselbe Reductionsmittel in eine entsprechende reducirte Säure übergeführt werden würde.

In der That wird schon nach kurzem Erhitzen von Diphenylenglycolsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und etwas amorphem Phosphor am besten im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130° glatt die Hydroxylgruppe durch ein Wasser-

stoffatom ersetzt. Der hierbei stattfindende Vorgang entspricht der Gleichung:

$$\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!C(OH)\,CO_2H + 2\,JH = \begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!>\!CH\,CO_2H + H_2O + J_2.$$

Das Reactionsproduct wird in verdünnter Natronlauge gelöst, abfiltrirt und aus dem Filtrat die Diphenylenessigsäure durch Salzsäure in weissen Flocken ausgefällt. Dieselbe ist fast unlöslich in Wasser, löst sich dagegen ziemlich leicht in Benzol, Aether und Alkohol, aus dem sie in kleinen undeutlich ausgebildeten Krystallen erhalten wurde, welche unscharf unter vorhergehendem Erweichen bei 220° — 222° schmelzen. Bei der Analyse der mehrfach aus Alkohol umkrystallisirten Säure wurden folgende Zahlen gefunden:

0,1914 gr. Subst. gaben 0,5601 CO_2 und 0,0834.

gef.	ber. f. $C_{14}H_{10}O_2$.
C. 79.81%	C. 80,00%
H. 4,84%	H. 4,76%

Diese Zusammensetzung der freien Säure wurde durch die Analyse des Silbersalzes bestätigt, das als weisser, lichtempfindlicher Niederschlag beim Versetzen des leicht löslichen Natriumsalzes mit Silbernitrat ausfällt.

0,3713 gr. Subst. hinterliessen beim Glühen 0,1261 gr. Ag.

0,2825 gr. Subst. gaben 0,5501 CO_2 und 0,0827 H_2O.

gef.	ber. f. $C_{14}H_9O_2Ag$
Ag. 33,96%	Ag. 34,07%
C. 53,38%	C. 53.00%
H. 3,22%	H. 2,84%

Der Aethylaether der Diphenylenessigsäure, auf dem gewöhnlichen Wege durch Einleiten von Salz-

säure in die erwärmte alkoholische Lösung der Säure erhalten, bildet kleine harte Krystalle vom Schmelzpunkt 165°.

Bei längerem Erhitzen der Diphenylenessigsäure, die man ihrer Constitution zufolge auch als Fluorencarbonsäure bezeichnen könnte, über ihren Schmelzpunkt zersetzt sich dieselbe zum Theil in Kohlensäure und Fluoren, das in glänzenden weissen Blättchen sublimirt. Glatt und nahezu quantitativ erhält man dasselbe beim Destilliren der Säure mit Natronkalk. Das schwach röthlich gefärbte Destillat liefert beim Umkrystallisiren an Alkohol weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 111°—112°, welche bei der Verbrennung folgende Zahlen gaben:

0,2295 gr. Subst. gaben 0,7867 CO_2 und 0,1251 H_2O.

gef.	ber. f. $C_{13}H_{10}$
C. 93.49	C. 93,97
H 6,06	H 6,03.

Ein zum Vergleich aus Diphenylenketon und Jodwasserstoffsäure dargestelltes Präparat erwies sich in allen Eigenschaften als vollständig übereinstimmend mit dem aus Diphenylenessigsäure erhaltenen Kohlenwasserstoff.

Dibromdiphenylenglycolsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde Diphenylenglycolsäure in Wasser suspendirt und in der Kälte die berechnete Menge Brom in Eisessig eingetragen. Erhitzt man während des Bromirens, oder wendet man reines Brom an, so wirkt dasselbe zugleich auf einen Theil der Säure oxydirend; es entweicht Kohlensäure und man erhält Diphenylketon und Dibromdiphenylenketon. Nach kurzer Zeit verwandeln sich

die glänzenden Blättchen der Diphenylenglycolsäure in weisse Flocken der bromirten Säure, die man durch Auskochen mit Wasser leicht von etwas unzersetzter Diphenylenglycolsäure trennt. Die auf diese Weise erhaltene Dibromdiphenylenglycolsäure ist fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, aus dem sie in kleinen verworrenen Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 210—20°, lässt sich jedoch nicht genau bestimmen, da die Säure bei dieser Temperatur bereits unter Kohlensäureentwicklung zersetzt wird. Die Analyse der mehrfach aus Eisessig umkrystallisirten Substanz lieferte folgende Zahlen:

0,3083 gr. Subst. gaben 0,5003 CO_2 und 0,0600 H_2O.
0,3367 gr. Subst. gaben 0,3252 AgBr.

gef.	ber. f. $C_{14}H_8Br_2O_8$
C. 44,23%	C. 43,75%
H. 2.16%	H. 2,08%
Br. 41,29%	Br. 41,67%.

Der Aethylaether der Dibromdiphenylenglycolsäure, erhalten durch Einleiten von HCl in die erwärmte alkoholische Lösung der Säure, bildet aus Aether krystallisirt kleine Prismen, welche bei 150—151° schmelzen.

Beim Erhitzen mit Natronlauge wird die Dibromdiphenylenglycolsäure zum Theil schon unter normalem Druck bei 100°, vollständig im zugeschmolzenen Rohr bei 130° unter Kohlensäureabspaltung zersetzt. Der hierbei sich bildende Dibromfluorenalkohol krystallisirt aus Aether in kleinen meist concentrisch gruppirten Prismen, welche bei 146—147° schmelzen. Denselben Körper erhält man beim kurzen Erwärmen der Dibromdiphenylenglycolsäure mit verdünnter Chromsäure.

Bei längerer Einwirkung entsteht hierbei ein Dibromdiphenylenketon, das aus Chloroform in feinen verfilzten hellgelben Nädelchen krystallisirt, die bei 199° schmelzen. Durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phospor auf 180° im zugeschmolzenen Rohr wird dasselbe in ein Dibromfluoren umgewandelt, das mit dem durch directes Bromiren des Fluoren's erhaltenen Körper identisch ist.